

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 51/08		7619-4F		
B 3 2 B 1/02		7415-4F		
27/00	H	8413-4F		
27/36		8413-4F		
// B 2 9 K 67:00				

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-165935	(71) 出願人	000000952 鐘紡株式会社 東京都墨田区墨田五丁目17番4号
(22) 出願日	平成6年(1994)6月23日	(72) 発明者	藤田 昭秀 山口県防府市鐘紡町6番6-101号
		(72) 発明者	国丸 哲男 山口県宇部市鵜ノ島町6-10
		(72) 発明者	山本 正樹 山口県防府市鐘紡町5番1-9号

(54) 【発明の名称】 深絞り熱成形ポリエステル容器

(57) 【要約】

【目的】熱成形性が良好で、特に容器の透明性・偏肉が改良された深絞りポリエステル容器を提供する。

【構成】(A) テレフタル酸を主たる成分とするジカルボン酸成分と、エチレングリコール0～90モル%および1, 4-シクロヘキサジメタノール10～100モル%からなるグリコール成分を縮重合せしめ、かつ固有粘度が0.5～0.90であるポリエステルからなる層、(B) テレフタル酸とエチレングリコールを縮重合せしめ、かつ固有粘度が0.5～0.75であるポリエステルからなる層、から構成されるポリエステル積層体であって、該(A)層が少なくとも片面に積層されており、かつ該(A)層がシート全体の厚みの1～30%の範囲にあるシートを絞り比0.8以上の深絞り熱成形をして得られたポリエステル容器。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) テレフタル酸を主たる成分とするジカルボン酸成分と、エチレングリコール0～90モル%および1, 4-シクロヘキサジメタノール10～100モル%からなるグリコール成分とを縮重合せしめ、かつ固有粘度が0.5～0.90であるポリエステルからなる層、(B) テレフタル酸とエチレングリコールを縮重合せしめ、かつ固有粘度が0.5～0.75であるポリエステルからなる層、から構成されるポリエステル積層体であって、該(A)層が少なくとも片面に積層されており、かつ該(A)層がシート全体の厚みの1～30%の範囲にあるシートを絞り比0.8以上の深絞り熱成形をして得られたポリエステル容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は熱成形性が良好で、特に容器の透明性・偏肉が改良された深絞りポリエステル容器に関する。

【0002】

【従来の技術】飽和ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート（以下これをPETと略す）に代表される結晶性ポリエステル樹脂は、繊維を始めとしてシート、フィルム用ポリマーとして広く使用されているが、その優れた耐薬品性及び低ガス透過性を生かして炭酸飲料、ジュース、ビール等飲料用ボトル、化粧品容器、食品用トレイなどにも応用されるようになってきた。

【0003】中でもA-PETと呼ばれる非晶状態のポリエステルシートはその優れたリサイクル性、低公害性、食品安全性が注目され近年塩化ビニールやポリスチレンに替わる包装素材として急速に使用量が增大している。このポリエステルシートは熱成形により食品、薬品の容器や雑貨のブリスターパックとして使われるほか、その優れた透明性を生かして化粧品や電気機器等を入れるクリヤーケースとして用いられている。

【0004】従来このような飽和ポリエステルシートは、結晶性を有しているため、熱成形時に加熱し過ぎると結晶化による白化現象を起こしA-PETの優れた透明性を損なう。特にコップ状の深絞りの容器や複雑なリブを有する容器を熱成形する場合には熱成形時にシートを充分加熱して柔らかくする必要があり、未変性のポリエステルでは容器が曇ったりあるいは偏肉が生じ、適正な熱成形条件幅が非常に狭いことが問題になっており改善が望まれていた。

【0005】従来よりポリエステルシートの熱成形性を改善する方法については多くの提案がある。例えば特開昭51-81857号公報、特開昭51-38335号公報記載のように結晶性を阻害する成分を共重合し加熱時の結晶化を防止する方法等がある。

【0006】しかしながら、結晶性を阻害する成分を少量共重合する方法では熱成形性の改善効果は低く、深絞

り成形時の偏肉を改善することは困難である。又、共重合成分を多くすることにより熱成形性は改善されるがA-PETの有する柔軟性や耐衝撃性が損なわれ好ましくない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等はこのような従来の問題点を解決するために鋭意検討した結果、固有粘度が0.5～0.75であるポリエステルの少なくとも片面に1, 4-シクロヘキサジメタノールを特定の範囲で共重合させた固有粘度が0.5～0.90であるポリエステルの積層させたポリエステルシートを深絞り熱成形することにより得られる容器が、A-PET本来が有する透明性や機械強度を維持し、偏肉がなくかつ経済性に非常に優れていることを見だし本発明に至った。

【0008】

【課題を解決するための手段】即ち本発明は(A)テレフタル酸を主たる成分とするジカルボン酸成分と、エチレングリコール0～90モル%および1, 4-シクロヘキサジメタノール10～100モル%からなるグリコール成分とを縮重合せしめ、かつ固有粘度が0.5～0.90であるポリエステルからなる層、(B)テレフタル酸とエチレングリコールを縮重合せしめ、かつ固有粘度が0.5～0.75であるポリエステルからなる層、から構成されるポリエステル積層体であって、該(A)層が少なくとも片面に積層されており、かつ該(A)層がシート全体の厚みの1～30%の範囲にあるシートを絞り比0.8以上の深絞り熱成形をして得られたポリエステル容器である。

【0009】本発明の主層に用いるポリエステルとはPETは勿論の事、テレフタル酸成分の一部をイソフタル酸、アジピン酸、ジフェニルカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、セバシン酸、ナフタレンジカルボン酸等の如き他の1種以上のジカルボン酸成分へ置換し、エチレングリコール成分の一部をジエチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール、ブチレングリコール等の如き他の1種以上のグリコール成分で置換した共重合ポリエステルの包含する。

【0010】該共重合PET中の共重合成分の総割合は全酸成分に対して10モル%以下であることが好ましい。又、実質的に直鎖状と見なされる範囲で三官能以上の化合物や単官能の化合物を含んでも良い。更に、ポリエステル中に透明性を低下させない範囲内で熱安定剤、流動性改善剤、紫外線吸収剤、制電剤、防曇剤等を添加することができる。又、艶消しが必要な場合には二酸化チタン、炭酸カルシウム、酸化鉄、カーボンブラック等の着色剤を含有することもできる。

【0011】固有粘度は20℃に於て重量比60/40のフェノール/テトラクロロエタン混合溶媒中での測定で、固有粘度は0.5~0.75が必要であり、特に好ましくは0.6~0.75である。0.5より小さいと容器の機械的強度が充分でなく、特に低温時の衝撃強度が充分でない。又、熱成形時シートがドローダウンし成形品に偏肉やシワが生じ易く好ましくない。一方、固有粘度が0.75を超える場合には原料のPET樹脂を固相重合する必要があるが経済性に劣る。

【0012】又、本発明の表面に積層させる共重合ポリエステルは、テレフタル酸を主たる成分とするジカルボン酸成分と、エチレングリコール0~90モル%および1,4-シクロヘキサジメタノール10~100モル%からなるグリコール成分を縮重合することにより得られ、共重合させる1,4-シクロヘキサジメタノールの量は、好ましくは25~35モル%である。10モル%より少ない場合には衝撃性の改善効果が小さい。

【0013】用いる1,4-シクロヘキサジメタノールのシスとトランスの割合は特に限定しないが、4:6~0:10が衝撃強度の点で良好である。固有粘度は0.5~0.90が必要であり、特に好ましくは0.60~0.90である。固有粘度が0.50より低い場合には最終製品の機械的強度が充分でなく、特に低温時の衝撃強度が充分でない。また、表層の固有粘度を主層よりやや高くした方が熱成形品にプラグアシストの転写跡やドラッグラインが発生し難く透明性の良好な熱成形品が得られる。

【0014】絞り比（容器の深さと容器の直径との比）が0.8を超える深絞りの熱成形品、あるいはリブ形状の複雑なトレイを熱成形する場合には加熱時にシートを充分柔らかくする必要があり、未改質なA-PETでは成形品の表面に曇りが生じる。この原因はシート製膜時のシート表面の配向したスキン層が熱成形の加熱時に結晶化するためと考えられ、シートのごく表面層のみに特定の組成の共重合ポリエステルを積層するのみで深絞り性や容器の曇りが大幅に改善されることが判明した。

【0015】シートに表面に積層させる共重合ポリエステルのシート全体に占める割合は1~30%であるが、経済性、品質の安定性の点から5~20%が好ましい。1%より小さい場合にはスキン層を均一にすることが困難になる。一方、30%を超える場合には熱成形性の更なる改善効果が小さいだけでなく高価な共重合ポリエステルを多量に使用するため経済的に好ましくない。

【0016】本発明を製造するために用いるシート厚みは特に限定しないが、通常50~3000 $\mu$ mであり、好ましくは350~2000 $\mu$ mである。

【0017】シートは、例えば単軸押出機、二軸ペント式押出機のような通常のポリエステル用エクストルーダーにより溶融押出しを行い、溶融状態の樹脂を冷却ドラムで冷却することにより得ることが出来る。シートは結晶

化による透明性の低下を防ぐためできるだけ急冷することが好ましく、主層の結晶化度は10重量%以下（密度1.348g/cm<sup>3</sup>以下）、シートヘイズは5%以下が望ましい。

【0018】本発明を得るには、フィードブロックダイ、マルチマニホールドダイ等を有する公知の共押出装の使用が可能である。又、溶融ラミネート、ドライラミネート等公知の技術により製造することもできるが、シートの品質から共押出しが好ましい。

【0019】また、製膜方法としては金属ロール間で挟み冷却する方法（タッチロール法）や静電印加法、エアナイフ法等があるが、シートの光沢性、厚み均一性の点からタッチロール法が好ましい。

【0020】製膜時にシートを所定の幅にカットする際に出る耳部や、熱成形後容器を打抜いたスケルトン部を粉砕して原料として戻すインラインリサイクルがA-PETでは一般的に用いられるが、本発明ではシートの固有粘度を極端に低下させない範囲内で主層へ配合することが可能である。

【0021】本発明品は、真空成形、圧空成形、熱盤成形、プラグアシスト成形、リバースドロー成形、エアーリップ成形等、またはこれらを組み合わせた成形方法の、何れの方法を用いて製造しても差し支えない。

【0022】

【発明の効果】本発明は、透明性、機械物性、リサイクル性等のA-PET本来が有する特性を維持し、偏肉がなくかつ経済性に非常に優れており、深絞りの飲料コップや複雑なリブを有するトレイ、ブリストパック等に最適である。

【0023】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、各特性値測定は以下の方法に従って行った。

【0024】（1）固有粘度  
重量比60/40のフェノール/テトラクロロエタン混合溶媒を用い1.0g/dlの濃度、20℃の条件で測定した。

【0025】（2）容器のヘイズ  
日本電色（株）製ヘイズメーター NDH-20Dを使用し、JIS-K-7105に準じた方法にて容器のヘイズ（曇価）を測定した。

【0026】（3）熱成形性  
プラグアシスト付きの真空成形機にて直径80mm、各絞り比の容器を作製した。完全な容器ができたものを○、賦形は完全であるが透明性不良であるものを△、賦形が不完全あるいは偏肉を起こしたものを×とした。

【0027】（4）熱成形条件幅  
熱成形が完全に出来るシート表面温度を非接触型の赤外線放射温度計にて測定した。熱成形可能なシート表面温度の幅が15℃以上あるものを○、10℃以上15℃未

満のものを△、10℃未満のものを×とした。

【0028】(5) 容器の落下強度

直径80mm×深さ80mmのカップ状の容器中に200gの水を入れ蓋を閉じ（かん合蓋）高さ2.5mよりコンクリート面に落下させ評価を行った。全く割れないものは○、割れる確率が10%以下のものは△、割れる確率が10%より大きいものは×とした。

【0029】実施例1～2、比較例1～6

285℃、ベント部の真空度5mmHgの条件で二軸ベント付き多層押出機を用いてTダイより溶融押出を行

い、タッチロール法にて製膜し、厚さ800μmの表1に示す組成のシートを得た。

【0030】次いで、上記シートをガラス転移温度以上融点以下に予熱し、45℃に温調した雌金型を取り付けたプラグアシスト付き真空成形機にて直径80mm×各絞り比（表1参照）のカップ状の容器を作製し評価を行った。評価結果を合わせて表1に記載する。

【0031】

【表1】

実施例	比較例	容器構造				容器の絞り比	成形性	容器のベイズ(%)		熱成形条件幅	容器の落下強度
		組成		固有粘度 (dl/g)	層比			胴部	底部		
	1	単層	PET	0.70	—	1.0	×	×	×	×	×
	2	単層	イソフタル酸5モル%共重合PET	0.65	—	1.0	△	×	△	×	×
	3	単層	イソフタル酸20モル%共重合PET	0.70	—	1.0	○	○	○	△	×
	4	内層	イソフタル酸20モル%共重合PET	0.72	1	1.2	○	○	○	△	×
		主層	PET	0.65	8						
		外層	イソフタル酸20モル%共重合PET	0.72	1						
	1	内層	1,4CHDM*130モル%共重合PET	0.70	1	1.2	○	○	○	○	○
		主層	PET	0.65	20						
		外層	1,4CHDM30モル%共重合PET	0.70	1						
	5	内層	1,4CHDM5モル%共重合PET	0.48	1	1.0	△	×	△	×	×
		主層	PET	0.69	5						
		外層	1,4CHDM5モル%共重合PET	0.48	1						
	2	内層	1,4CHDM30モル%共重合PET	0.76	1	1.0	○	○	○	○	○
		主層	PET	0.70	40						
		外層	1,4CHDM30モル%共重合PET	0.76	1						
	6	単層	ネペンチルガコール8モル%共重合PET	0.68	—	1.2	△	△	○	△	×

\*1；1,4-シクロヘキサジメタノール

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

B29L 22:00

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所